

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-255594

(43)Date of publication of application : 10.09.2003

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

H05K 1/09

H05K 3/12

(21)Application number : 2002-054353

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.2002

(72)Inventor : GOTO MORIYUKI  
SUGIYAMA TSUTOMU

## (54) TONER FOR FORMATION OF CIRCUIT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner for formation of a circuit having uniform electrification property and a proper charge amount with which a circuit pattern having no fog on the base but having high resolution, no image defect, high electric characteristics can be manufactured even when the toner is used for printing a circuit pattern by an electrophotographic process.

SOLUTION: The toner for formation of a circuit is prepared by incorporating a cycloolefin copolymer resin as the main component of the binder resin and conductive metal powder by melting, kneading and pulverizing. The obtained toner has  $1 \times 10^9$  to  $1 \times 10^{12} \Omega\text{cm}$  volume resistivity.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-255594

(P2003-255594A)

(43) 公開日 平成15年9月10日 (2003.9.10)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号           | F I                  | テマコード <sup>*</sup> (参考)            |
|---------------------------|----------------|----------------------|------------------------------------|
| G 0 3 G 9/08              | 3 9 1<br>3 6 8 | G 0 3 G 9/08         | 3 9 1 2 H 0 0 5<br>3 6 8 4 E 3 5 1 |
| H 0 5 K 1/09<br>3/12      | 6 3 0          | H 0 5 K 1/09<br>3/12 | D 5 E 3 4 3<br>6 3 0 A             |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-54353(P2002-54353)

(22) 出願日 平成14年2月28日 (2002.2.28)

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72) 発明者 後藤 盛之

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所化成品事業部内

(72) 発明者 杉山 勉

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所化成品事業部内

(74) 代理人 100096884

弁理士 末成 幹生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 回路形成用トナー

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、電子写真法によって回路パターンを印刷する際に使用しても、均一な帯電性と、適切な帯電量を有し、地肌カブリがなく、高解像度で画像不良がなく、かつ良好な電気特性を示す回路パターンを作製することができる回路形成用トナーを提供する。

【解決手段】 結着樹脂の主成分としてシクロオレフィン共重合体樹脂と、導電性の金属粉とを含有させ、熔融混練・粉碎法により、体積固有抵抗が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ である回路形成用トナーを製造する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 結着樹脂の主成分がシクロオレフィン共重合体樹脂であり、導電性金属粉を含有する回路形成用トナーであって、該トナーの体積固有抵抗が  $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  であることを特徴とする回路形成用トナー。

【請求項 2】 前記導電性金属粉の配合比が、トナー粒子全体に対し 60～90 重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の回路形成用トナー。

【請求項 3】 前記結着樹脂中のシクロオレフィン共重合体樹脂が、50 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の回路形成用トナー。

【請求項 4】 前記トナーのフロー軟化点が、 $100 \sim 140^\circ\text{C}$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の回路形成用トナー。

【請求項 5】 前記導電性金属粉の体積平均粒子径が、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の回路形成用トナー。

【請求項 6】 前記導電性金属粉が、銅であることを特徴とする請求項 1 に記載の回路形成用トナー。

【請求項 7】 前記トナーは、GPC により測定した THF 可溶分の分子量分布において、低分子量フラクションと高分子量フラクションのピークを有し、低分子量フラクションの数平均分子量が 7500 未満であり、高分子量フラクションの数平均分子量が 7500 以上であり、かつ、高分子量フラクションの割合が 0～15 重量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の回路形成用トナー。

【請求項 8】 前記結着樹脂の  $600^\circ\text{C}$  熱分解残留物が、0.5 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の回路形成用トナー。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法による絶縁基板上への回路パターン形成に好適に用いられる回路形成用トナーに関する。

**【0002】**

【従来の技術】 従来の回路基板の配線形成方法は、金属粉と樹脂バインダとその他の材料（例えばガラス粉末）とを有機溶剤と共に、三本ロールミル等で混練して印刷ペーストを作製し、この印刷ペーストを配線材料として、スクリーン印刷法またはディスペンサーを用いて直接描画する方法等によって絶縁基板上に配線パターンを形成し、その後、必要に応じて熱分解工程を経て、金属粉の融点付近の温度で焼成して有機物を除去し導電性配線パターンとするものであった。

【0003】 しかしながら、スクリーン印刷法の場合、各配線パターンのもとになる印刷スクリーンの製版が簡便とは言い難く、特に少量多品種の製品が多い多層回路に適用すると、スクリーンの製版数も増えるために、製

版に時間がかかり、また、製造コストの上昇を招いていた。さらに、配線パターンに変更がある場合には、再製版を行うことが必要であった。また、スクリーン印刷は、印刷条件や印刷ペーストの粘度の煩雑な制御、印刷回数の増加に伴うスクリーンの目詰まり、印刷ペースト中やスクリーン洗浄用の有機溶剤による環境汚染や労働安全衛生等の問題があった。

【0004】 一方、ディスペンサーを用いた直接描画方式では、印刷スクリーンを使用しない点において有利であるが、ディスペンサーにより直接基板上に配線パターンを描画するため、印刷効率が悪く大量生産に全く対応が取れなかった。

【0005】 そのため、通常の電子写真法のように、静電気力を利用して絶縁性基板上に所望の回路パターンを形成する方法が注目されるようになった。この方法は、配線回路パターンの形成および変更が容易にできるため、大量生産は勿論のこと、少量多品種生産に最適である。回路形成までの工程は下記の通りである。1) 電子写真法による感光体上での現像。2) 絶縁基板への転写。3) 絶縁基板での定着。4) 有機物の熱分解。5) 焼成。なお、上記工程の 4) と 5) を同時に行う場合もある。

【0006】 この回路パターン形成方法に使用される回路形成用トナーの製造方法としては、金属粉と熱溶融性樹脂を溶融混練した後に粉砕・分級する方法が、特開平 4-236484 号公報に、また、金属粉の周囲に熱溶融性樹脂の微粒子を静電気力により付着させ、機械的衝撃力を加えて生じた熱によって熱溶融性樹脂の微粒子を変形させ、金属粉の周囲に熱溶融性樹脂の外壁を形成させる方法が、特開平 4-78191 号公報に提案されている。

**【0007】**

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの方法では、金属粉の周りに均一な樹脂層を形成することが困難であり、トナー粒子表面に露出する金属粉の存在や樹脂成分の不足のため各トナー粒子が帯電しにくく、あるいは、各トナー粒子の帯電量が不均一になり、地肌カブリや現像不良等の問題を発生する場合があった。また、回路形成用トナーは、一般的に金属粉を多量に含有するため、真密度が  $3 \sim 5 \text{ g/cm}^3$  と大きく、複写用トナーの約 3 倍以上となるので、現像には通常の複写用のトナーに比べ大きな帯電量が要求される。さらに、トナーの帯電量に関係する物性としては、体積固有抵抗があるが、特開平 11-193402 号公報に記載のように、回路形成用トナーに必要な体積固有抵抗は  $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  以上とされ、複写用トナーの  $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  に比べ大きく、導電性金属粉を多く含有するにもかかわらず、体積固有抵抗を大きくしなければならないという矛盾がある。

【0008】 上記の問題点を解決する方法としては、導

電性金属粉の表面上で樹脂を重合した絶縁化表面処理金属粒子および回路形成用荷電性粉末が、特開平11-193402号公報および特開2001-281921号公報に提案されている。しかしながら、これらの方法でも、使用中に表面の樹脂が剥がれる恐れがあり、安定して粉末を均一に帯電し、かつ高精細な回路パターンを得るには十分ではなく、また、熔融混練・粉碎法に比べて製造工程が繁雑であり製造コストの面で劣るものであった。

【0009】本発明は、このような問題点を解決するためになされたものであり、電子写真法によって回路パターンを印刷する際に使用しても、均一な帯電性と、適切な帯電量を有し、地肌カブリがなく、高解像度で画像不良がなく、かつ良好な電気特性を示す回路パターンを作製することができる回路形成用トナーを、熔融混練・粉碎法という最も一般的なトナー製造方法により提供することを目的とする。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】 10 よって、本発明の回路形成用トナーは、結着樹脂の主成分がシクロオレフィン共重合体樹脂であり、導電性の金属粉を含有する回路形成用トナーであって、該トナーの体積固有抵抗が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴としている。

【0011】本発明の回路形成用トナーによれば、結着樹脂の主成分としてシクロオレフィン共重合体樹脂を用いることにより高い帯電量が得られるため、導電性金属粉を完全に被覆してトナーの体積固有抵抗を $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上としなくても、地肌カブリが発生することなく、画像不良のない高解像度の回路パターンを形成することができる。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の回路形成用トナーの材料および特性について詳細に説明する。本発明の回路形成用トナーは、トナー粒子と必要に応じて添加した外添剤とにより構成されており、そして、トナー粒子は、必須構成材料としてシクロオレフィン共重合体樹脂と導電性金属粉を含有し、さらに、必要に応じてその他の樹脂、ガラス粉末、アルミナ粉末、離型剤、帯電制御剤、その他の添加剤を含有している。

【0013】本発明における導電性金属粉としては、公知の回路形成用金属材料、特に銅、ニッケル、銀、パラジウム、タングステン、モリブデンの単体、これら酸化物または合金からなるものが挙げられ、これらの中でも特に銅が好ましい。この金属粉の体積平均粒子径は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、熔融混練・粉碎法の場合、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。体積平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満では、地肌カブリが発生したり、回路パターンの現像ができなくなり、目的とする回路の形成ができない。一方、体積平均粒子

径が $10 \mu\text{m}$ を超えると、トナー粒子が不均一化し、帯電性が不均一になる。

【0014】また、金属粉の配合比は、トナー粒子全体に対し60～90重量%が好ましい。金属粉の配合比が60重量%未満では、できた回路の導通が不良となり、一方、90重量%を超えると、帯電量が不足し、現像されないので目的とする回路の形成ができない。

【0015】結着樹脂としては、少なくともシクロオレフィン共重合体樹脂を主成分として含有する。回路形成用トナーの結着樹脂としては、ポリエステルおよびスチレン-アクリル等が一般的であるが、金属粉との濡れ性が悪く、分散不良により帯電性が劣り、また、熱分解性が悪く、焼成後熱分解残留物が発生し、回路パターンの導通性を阻害するため好ましくない。

【0016】本発明者らは、回路形成用トナーの樹脂として最適な樹脂を鋭意検討し、シクロオレフィン共重合体樹脂を見出した。このシクロオレフィン共重合体樹脂を回路形成用トナーに使用すると、体積固有抵抗が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ という複写用トナーのレベルにおいても優れた帯電性が得られ、高精細な回路形成に利用することができる。このシクロオレフィン共重合体樹脂の使用により帯電性が優れる理由は明確ではないが、金属粉との濡れ性がよく、均一に分散するため、体積固有抵抗を大きくすることなく、適切、かつ均一に帯電することが可能であると推察される。

【0017】本発明におけるシクロオレフィン共重合体樹脂は、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等の $\alpha$ -オレフィン(広義には非環式オレフィン)と、シクロヘキセン、ノルボルネン、テトラシクロドデセン等の二重結合を持った脂環式化合物(シクロオレフィン)との共重合体である。このシクロオレフィン共重合体樹脂は、例えば、メタロセン系またはチグラール系触媒を用いた重合法により得られた重合体である。

【0018】また、本発明におけるシクロオレフィン共重合体樹脂としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略称する)により測定した分子量分布において、低分子量フラクションと高分子量フラクションのピークを有し、低分子量フラクションの数平均分子量(以下、 $M_n$ と略称する)が7500未満であり、かつ、高分子量フラクションの $M_n$ が7500以上であるものが好ましい。その場合、シクロオレフィン共重合体樹脂は、 $M_n$ が7500未満の低分子量シクロオレフィン共重合体樹脂と $M_n$ が7500以上の高分子量シクロオレフィン共重合体樹脂との混合物であってもよく、あるいは合成に際して $M_n$ が7500未満の低分子量フラクションと $M_n$ が7500以上の高分子量フラクションが、それぞれGPCによる分子量分布においてピークを有するように制御して作製されたものであってもよい。

【0019】なお、ここで「フラクション」とは、シク

ロオレフィン共重合体樹脂がMnの異なる樹脂成分の混合物より構成される場合には、混合前の各樹脂成分を意味し、合成による単一のシクロオレフィン共重合体樹脂の場合には、GPC法により測定した分子量分布における2つのピーク間の最低部を境界として、それぞれのピークを有する樹脂成分をいう。

【0020】本発明において、シクロオレフィン共重合体樹脂は、上記のようにMnが7500未満の低分子量フラクションと、Mnが7500以上の高分子量フラクションが、上記の割合で含有されるものが好ましく使用されるが、低分子量フラクションは、より好ましくはMn1000~7000、さらに好ましくはMn2000~6000の範囲のものであり、高分子量フラクションは、より好ましくはMn7500~1000000の範囲のものである。また、重量平均分子量（以下、「Mw」という）については、低分子量フラクションがMw15000未満、より好ましくは1000~15000未満、さらに好ましくは4000~15000未満の範囲であり、一方、高分子量フラクションはMw15000以上、より好ましくはMw15000~150000の範囲にあるものが好適に使用される。低分子量フラクションのMnおよびMwが規定値以上では、定着方式がフラッシュ定着方式や赤外線定着方式の場合、定着し難くなったり、焼成時の粘度が高く、回路の太さが不均一になる。

【0021】低分子量フラクションのMw/Mnは、1.5~2.5であることが好ましい。1.5未満であると、定着の際、画像がにじみ、焼成後の回路の太さが不均一となる。一方、2.5を越えると、フラッシュ定着方式等の場合に定着しにくくなる。

【0022】さらに、上記の場合、シクロオレフィン共重合体樹脂における高分子量フラクションの割合が、シクロオレフィン共重合体樹脂中、0~30重量%の範囲であることが好ましく、0~15重量%の範囲がより好ましい。高分子量フラクションの割合が30重量%を超えると、均一混練性が極度に低下して、金属粉の分散が悪くなり、帯電性が悪化する。また、上記フラッシュ定着方式等の場合、定着し難くなる。

【0023】本発明のシクロオレフィン共重合体樹脂の合成例としては、特開平5-339327号公報、特開平5-9223号公報、特開平6-271628号公報等に記載されている。また、 $\alpha$ -オレフィンとシクロオレフィンの反応仕込モル比は、目的とするシクロオレフィン共重合体により、広い範囲で変化させることができ、両者の合計に対してシクロオレフィンが2~98モル%、好ましくは5~95モル%である。エチレン（ $\alpha$ -オレフィン）とノルボルネン（シクロオレフィン）を反応させる場合、反応生成物のシクロオレフィン共重合体のガラス転移点（Tg）は、これらの仕込み割合に大きく影響され、ノルボルネンの仕込割合を増加させる

と、Tgも上昇する傾向にある。例えばノルボルネンの仕込割合を10~15重量%にすると、Tgはほぼ60~70℃となる。

【0024】また、本発明における結着樹脂としては、前記の特性を満足するシクロオレフィン共重合体樹脂に他の樹脂を混合して用いてもよい。この場合、シクロオレフィン共重合体樹脂とその他の樹脂との使用割合は、シクロオレフィン共重合体樹脂とその他の樹脂との合計量中、シクロオレフィン共重合体樹脂が、好ましくは50重量%以上であり、シクロオレフィン共重合体樹脂が50重量%未満では、帯電性が不足して、地肌カブリやトナー飛散の問題を生じない回路形成用トナーを提供することができない。なお、シクロオレフィン共重合体樹脂の複写用トナーへの使用は、特開平9-101631号公報、特開2000-284528号公報、WO98/29783号公報、特開2000-206732号公報等に記載されているが、回路形成用トナーに使用した例は全く見られない。

【0025】上記シクロオレフィン共重合体樹脂と併用できる樹脂としては、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエン、スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体等のスチレンおよびその置換体の単独重合体およびそれらの共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸-n-ブチル共重合体等のスチレンとアクリル酸エステルとの共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸-n-ブチル共重合体等のスチレンとメタクリル酸エステルとの共重合体、スチレンとアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとの多元共重合体、その他スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレンと他のビニル系モノマーとのスチレン系共重合体、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等が、単独または混合して使用できる。

【0026】本発明で使用する結着樹脂は、600℃で1時間熱分解した後の残留物が0.5重量%以下であることが好ましく、0.15重量%以下であることがより好ましい。残留物が0.5重量%を越えると、回路の導通を妨げる。なお、残留物の割合は、熱分解前の樹脂重量に対する残留物の重量%である。

【0027】その他必要に応じて配合される材料としては、ガラス粉末、アルミナ粉末、帯電制御剤等がある。ガラス粉末やアルミナ粉末は、絶縁基板がセラミック基板やガラス基板の場合、回路と基板との接着力を向上させる効果がある。ガラス粉末の体積平均粒子径は0.5

～7.0  $\mu\text{m}$ が好ましい。体積平均粒子径が0.5  $\mu\text{m}$ 未満では、できた回路の電気抵抗が大きくなる。一方、体積平均粒子径が7.0  $\mu\text{m}$ を超えると、回路の導通を阻害する。ガラス粉末の配合量は、トナー粒子全体に対して1.0～5.0重量%が好ましい。配合量が1.0重量%未満では、無機材料基板との接着が弱く、一方、5.0重量%を超えると回路での導通を妨げる。

【0028】また、本発明の回路形成用トナーには、極性を付与するための帯電制御剤や流動性付与のための外添剤等を含ませてもよい。帯電制御剤としては、ニグロシン染料、第4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、アジン、アゾ系金属錯体やサリチル酸系金属錯体等が挙げられる。また、外添剤としては、疎水性シリカ等が挙げられる。

【0029】本発明の回路形成用トナーは、一般の溶融混練・粉砕法で製造することができる。即ち、結着樹脂、導電性金属粉等の必要な原料を、スーパーミキサー等のミキサーで混合し、二軸エクストルーダー等で熱溶融混練後、ジェットミル等の粉砕機で粉砕し、しかる後、乾式気流分級機等の分級機で分級して得られる。さらに、シリカ等外添剤を回路形成用トナーに含有させる方法としては、タービン型攪拌機、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の一般的な攪拌機を用いた機械的手法により、トナー粒子表面に付着または固着させて得ることができる。

【0030】また、本発明の回路形成用トナーは、体積固有抵抗が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが必要であり、 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。体積固有抵抗が $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満では、帯電不足となり、現像時に地肌カブリが発生し、回路基板上の金属粉の飛び散りとなる。一方、体積固有抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ を超えるような場合は、金属粉が不足ということであり、回路に導通不良部が発生する。

【0031】さらに、本発明の回路形成用トナーは、体積平均粒子径が5～15  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、5～10  $\mu\text{m}$ がより好ましい。体積平均粒子径が5  $\mu\text{m}$ 未満では、微粒子が多くなり帯電が不均一になり、一方、15  $\mu\text{m}$ を超えると、細線の回路幅が不均一になると共に、トナー粒子の個々の重量が大きくなり、より大きな帯電量が必要となるため現像されにくくなる。

【0032】本発明の回路形成用トナーのフロー軟化点は、100～140℃が好ましく、110～140℃がより好ましい。フロー軟化点が100℃未満では、トナーの貯蔵安定性が悪くなる、一方、140℃を超えると、フラッシュ定着等の際、定着し難くなったり、焼成時の流動性が低下し回路パターンの太さが不均一になった

りする。なお、本発明におけるフロー軟化点は、島津製作所社製の商品名：高化式フローテスターCF-T-500を用い、プランジャー：1  $\text{cm}^2$ 、ダイの直径：1 mm、ダイの長さ：1 mm、荷重：20 kgf、余熱温度：50～80℃、余熱時間：300 sec、昇温速度：6℃/分の測定条件において、プランジャーの降下開始から終了までの移動距離の1/2の位置の温度を測定した値である。

【0033】本発明の回路形成用トナーは、GPCにより測定したトナーのTHF可溶分の分子量分布において、低分子量フラクションと高分子量フラクションのピークを有し、低分子量フラクションのMnが7500未満、かつ、高分子量フラクションのMnが7500以上であるものが好ましい。低分子量フラクションのMnは、より好ましくは1000～7000、さらに好ましくは2000～6000である。高分子量フラクションMnは、より好ましくは7500～1000000である。低分子量フラクションのMwは15000未満が好ましく、より好ましくは1000～15000未満、さらに好ましくは4000～15000未満の範囲である。高分子量フラクションのMwは15000以上、好ましくは15000～1500000の範囲である。低分子量フラクションのMnおよびMwが規定値以上では、定着方式がフラッシュ定着方式や赤外線定着方式の場合、定着し難くなったり、焼成時の粘度が高く、回路の太さが不均一になる。

【0034】また、本発明の回路形成用トナーの製造方法は、上記溶融混練・粉砕法に限定されるものではなく、重合法等他の方法により製造してもよい。さらに、本発明の回路形成用トナーは、現像方式を問わず使用することができる。

#### 【0035】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。なお、本発明はこれに限定されるものではない。なお、配合部数はすべて重量部である。

#### 1. 回路形成用トナーの作製

＜実施例1＞下記の配合比からなる原料をスーパーミキサーで混合し、二軸のエクストルーダーにて熱溶融混練後、ジェットミルにて粉砕し、その後、乾式気流分級機で分級して体積平均粒径が8  $\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。そして、該トナー粒子に対して疎水性シリカ（日本アエロジル社製、商品名：R-972）の付着量が0.5重量%になるように調整し、ヘンシェルミキサーにて周速40 m/sec、8分間混合して実施例1の回路形成用トナーを得た。この実施例1のトナーは、体積固有抵抗 $5.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、フロー軟化点115℃であった。

・シクロオレフィン共重合体樹脂（ティコナ社製、商品名：TOPAS COC、Mn=5000、Mw=11000、Mw/Mn=2.2、熱分解残留物0重量%）

- ・銅粉末（体積平均粒子径：0.5  $\mu\text{m}$ ）
- ・ガラス粉末（体積平均粒子径：0.5  $\mu\text{m}$ ）
- ・帯電制御剤（オリエント化学社製、商品名：T-77）

【0036】＜実施例2＞シクロオレフィン共重合体樹脂を38部、銅粉末を60部とした以外は、実施例1と同様にして実施例2の回路形成用トナーを得た。この実施例2のトナーは、体積固有抵抗  $7.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、フロー軟化点  $112^\circ\text{C}$  であった。

【0037】＜実施例3＞シクロオレフィン共重合体樹脂を13部、銅粉末を85部とした以外は、実施例1と同様にして実施例3の回路形成用トナーを得た。この実施例3のトナーは、体積固有抵抗  $3.5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 、フロー軟化点  $120^\circ\text{C}$  であった。

【0038】＜実施例4＞シクロオレフィン共重合体樹脂13部およびスチレン-アクリル系樹脂（三井化学社製、商品名：CPR-300）10部を結着樹脂とした以外は、実施例1と同様にして実施例4の回路形成用トナーを得た。この実施例4のトナーは、体積固有抵抗  $4.5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、フロー軟化点  $118^\circ\text{C}$  であった。また、結着樹脂の熱分解残留物は0.4重量%であった。

【0039】＜比較例1＞シクロオレフィン共重合体樹脂を48部、銅粉末を50部とした以外は、実施例1と同様にして比較例1の回路形成用トナーを得た。この比較例1のトナーは、体積固有抵抗  $1.8 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 、フロー軟化点  $111^\circ\text{C}$  であった。

【0040】＜比較例2＞シクロオレフィン共重合体樹脂を7部、銅粉末を91部とした以外は、実施例1と同様にして比較例2の回路形成用トナーを得た。この比較例2のトナーは、体積固有抵抗  $9.7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、フロー軟化点  $124^\circ\text{C}$  であった。

【0041】＜比較例3＞シクロオレフィン共重合体樹脂5部およびスチレン-アクリル系樹脂（三井化学社製、商品名：CPR-300）15部を結着樹脂とし、銅粉末を78部とした以外は、実施例1と同様にして比較例3の回路形成用トナーを得た。この比較例3のトナーは、体積固有抵抗  $9.5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、フロー軟化点  $121^\circ\text{C}$  であった。また、結着樹脂の熱分解残留物は0.8重量%であった。

【0042】＜比較例4＞ポリエステル樹脂（三菱レイオン社製、商品名：FC-316）23部を結着樹脂と

- 75部
- 1部
- 1部

した以外は、実施例1と同様にして比較例4の回路形成用トナーを得た。この比較例4のトナーは、体積固有抵抗  $6.6 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 、フロー軟化点  $142^\circ\text{C}$  であった。また、結着樹脂の熱分解残留物は1.6重量%であった。

【0043】2. 回路形成用トナーの体積固有抵抗の測定

上記実施例および比較例の回路形成用トナーを2.5g用いて  $200 \text{ kgf/cm}^2$  の圧力で30秒間加圧し、直径が25mm、厚さが4~4.5mmのトナーペレットを成形した。次に、Capacitance Measurement System（GR社製）において、固体用電極（安藤電気社製、商品名：SE-70）を用い、ブリッジ法により上記トナーペレットに10V、1KHzを印加してコンダクタンスGを測定した。得られたコンダクタンスGから次式により体積固有抵抗  $\rho$  を求め、その結果を表1に示した。

$$\rho = L / G \times S / L \quad (\Omega \cdot \text{cm})$$

但し、S：トナーペレットの断面積、L：トナーペレットの厚さ

【0044】3. 導体回路の作製および評価

上記実施例および比較例の回路形成用トナーを市販の非磁性一成分現像機で現像し、これを厚さ  $100 \mu\text{m}$  のセラミックグリーンシート上に静電転写後、フラッシュ定着方式で熱定着してトナー層による回路パターンを形成した。なお、セラミックグリーンシートは、Ba-Al-Si-O系セラミック粉末とバインダーを溶剤中に分散させたスラリーにより形成されたものである。

【0045】次いで、これを還元雰囲気中で  $1000^\circ\text{C}$  に加熱し、トナー中の樹脂およびセラミックグリーンシート中のバインダーを分解後、セラミック基板および回路パターンを焼結して導体回路を作製し、回路基板表面での金属粉の飛び散りを目視で確認した。また、これらの導体回路において、回路の導通を確認した。これらの結果は表1に示した。

【0046】

【表1】

|       | 体積固有抵抗<br>( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 飛び散り | 回路の導通 |
|-------|--|------|-------|
| 実施例 1 | $5.0 \times 10^{10}$                   | 無    | 良     |
| 実施例 2 | $7.0 \times 10^{11}$                   | 無    | 良     |
| 実施例 3 | $3.5 \times 10^9$                      | 無    | 良     |
| 実施例 4 | $4.5 \times 10^{10}$                   | 無    | 良     |
| 比較例 1 | $1.8 \times 10^{12}$                   | 無    | 不良    |
| 比較例 2 | $9.7 \times 10^8$                      | 有    | 良     |
| 比較例 3 | $9.5 \times 10^8$                      | 有    | 良     |
| 比較例 4 | $6.6 \times 10^9$                      | 無    | 不良    |

【0047】表 1 に示したように、実施例の回路形成用トナーについては、体積固有抵抗が規定値内であり、銅粉末の飛び散りがなく、回路の導通も良好であった。これに対し、比較例 1 のトナーは、回路の導通が不良であった。また、比較例 2 および 3 のトナーは、現像時に地肌カブリが発生し、基板上の銅粉末の飛び散りとなった。さらに、比較例 4 のトナーは、結着樹脂の熱分解残留物が多いため、焼結後の回路の導通が不良であった。

#### 【0048】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の回路形成用トナーは、溶融混練・粉碎法という最も一般的な方法により製造することができ、電子写真法によって回路パターンを印刷する際に使用しても、均一な帯電性と、適切な帯電量を有し、地肌カブリがなく、高解像度で画像不良がなく、かつ良好な電気特性を示す回路パターンを作製することができる。

フロントページの続き

F ターム (参考) 2H005 AA01 AA06 AA29 CA13 CB06  
EA01 EA03 EA05 EA06 EA07  
EA10  
4E351 AA01 AA06 BB01 CC40 DD04  
DD05 DD12 DD17 DD19 DD21  
DD31 EE02 EE03 EE11 GG06  
GG11 GG20  
5E343 AA11 BB24 BB25 BB39 BB40  
BB44 BB48 BB52 BB59 BB69  
DD72 FF30 GG08 GG11 GG13